

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-293826

(43)Date of publication of application : 09.10.2002

(51)Int.Cl.

C08F 20/20
C08F 20/38
C08F290/06
G02B 1/04
G02B 5/20

(21)Application number : 2001-094380

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD
SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.2001

(72)Inventor : KAWAHARA TAMOTSU
IGARASHI ICHIRO
INADA KAZUMASA
SANAI YASUYUKI
MATSUDA YUTAKA
TANAKA JUNJI

(54) COMPOSITION FOR FORMING ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE TYPE RESIN SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition for forming an active energy ray-curable type resin sheet, especially a resin sheet suitable for an optoelectronics element, whereby the resulted resin sheet has low water absorption together with excellent heat resistance and transparency without causing the problems of discoloration and solvent resistance.

SOLUTION: The composition comprises (A) one or more sort of di(meth) acrylate selected from a group consisting of the following (A-1)-(A-3) and (B) a thermal polymerization initiator. (A-1) a di(meth)acrylate having a group containing a cyclic aliphatic ring, (A-2) a di(meth)acrylate having a group containing two cyclic aliphatic rings, (A-3) a di(meth)acrylate having a diphenyl sulfide group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-293826

(P2002-293826A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002. 10. 9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 F 20/20		C 0 8 F 20/20	2 H 0 4 8
20/38		20/38	4 J 0 2 7
290/06		290/06	4 J 1 0 0
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	
5/20	1 0 1	5/20	1 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-94380 (P2001-94380)

(22) 出願日 平成13年3月28日 (2001. 3. 28)

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 河原 保

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜

合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 五十嵐 一郎

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜

合成株式会社名古屋総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型樹脂シート形成用組成物

(57) 【要約】

【課題】 得られる樹脂シートが耐熱性及び透明性に優れる上、さらに吸水率が低く、着色の問題がなく、さらに耐溶剤性の問題がなく、特に、光エレクトロニクス素子に適した樹脂シート製造のための活性エネルギー線硬化型樹脂シート形成用組成物の提供。

【解決手段】 (A) 下記 (A-1) ~ (A-3) からなる群から選ばれる1種以上のジ(メタ)アクリレート及び (B) 熱重合開始剤を含有してなる活性エネルギー線硬化型樹脂シート形成用組成物。

(A-1) 一環式脂肪族環を1個含有する基を有するジ(メタ)アクリレート

(A-2) 一環式脂肪族環を2個含有する基を有するジ(メタ)アクリレート

(A-3) ジフェニルスルフィド基を有するジ(メタ)アクリレート

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)下記(A-1)～(A-3)からなる群から選ばれる1種以上のジ(メタ)アクリレート及び(B)熱重合開始剤を含有してなる活性エネルギー線硬化型樹脂シート形成用組成物。

(A-1)一環式脂肪族環を1個含有する基を有するジ(メタ)アクリレート

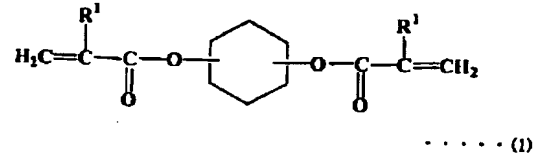
(A-2)一環式脂肪族環を2個含有する基を有するジ(メタ)アクリレート

(A-3)ジフェニルスルフィド基を有するジ(メタ)アクリレート 10

【請求項2】前記(A)成分にさらに(C)光重合開始剤を含有してなる請求項1記載の活性エネルギー線硬化型樹脂シート形成用組成物。

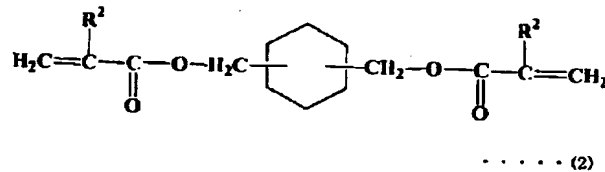
*【請求項3】(A-1)成分が下記一般式(1)～式(4)で表されるジ(メタ)アクリレートのいずれかである請求項1又は請求項2記載の活性エネルギー線硬化型樹脂シート形成用組成物。

【化1】



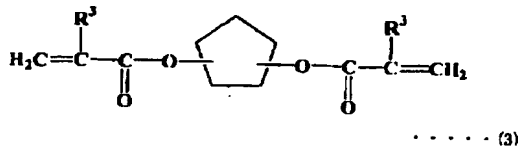
〔式(1)において、R¹は水素原子又はメチル基である。〕

【化2】



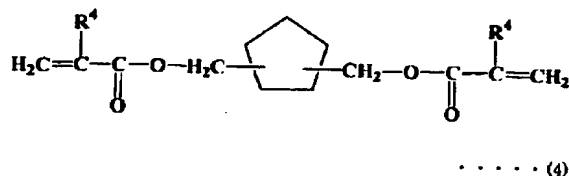
〔式(2)において、R²は水素原子又はメチル基である。〕

【化3】

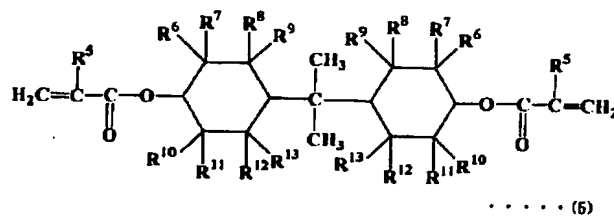


〔式(3)において、R³は水素原子又はメチル基である。〕

【化4】



※



〔式(5)において、R⁵は水素原子又はメチル基、R⁶～R¹³は水素原子又は炭素数1～16の炭化水素基であり、それぞれ同一でも異なっても良い。〕

【請求項5】(A-3)成分が下記式(6)で表されるジ(メ

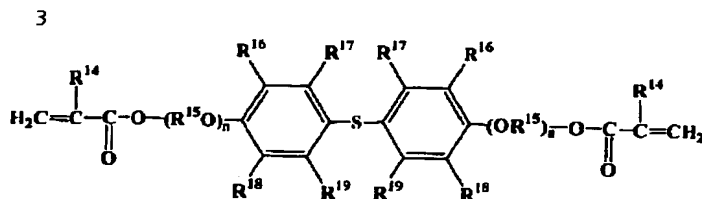
※〔式(4)において、R⁴は水素原子又はメチル基である。〕

【請求項4】(A-2)成分が下記式(5)で表されるジ(メタ)アクリレートである請求項1又は請求項2記載の活性エネルギー線硬化型樹脂シート形成用組成物。

【化5】

タ)アクリレートである請求項1又は請求項2記載の活性エネルギー線硬化型樹脂シート形成用組成物。

【化6】



.....(6)

〔式(6)において、 R^{14} は水素原子又はメチル基、 R^{15} はアルキレン基、 $R^{16} \sim R^{19}$ は水素原子又は炭素数1～16の炭化水素基であり、それぞれ同一でも異なっても良い。 n は0～2の整数である。〕

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔発明の属する技術分野〕本発明は、活性エネルギー線硬化型樹脂シート形成剤に関するものであり、本発明により得られる樹脂シートは、光学用レンズ及び各種積層シート部材等の種々の用途に使用可能であり、特に光エレクトロニクスに应用される光学用樹脂シートに好適に使用され得る。

〔0002〕

〔従来の技術〕従来、種々の用途に使用される光エレクトロニクス素子は、透明電導層を有するガラス基板上に素子を形成して製造されていた。しかしながら、近年の急速なエレクトロニクス技術の進歩に伴い、携帯電話及びノート型パソコン等といった可搬型機器が広く普及するようになり、光エレクトロニクス素子を用いた表示部に対しても、携帯に有利な様に、軽量化、耐衝撃性の向上が求められるようになってきた。従って、これらの表示部では、従来のガラス基板が有する「割れやすい」、「比重が大きい」といった欠点が問題となり、従来のガラス基板に代え、樹脂シートを基板材料とすることが検討されるようになってきている。

〔0003〕ところで、光エレクトロニクス素子を形成させるプロセスでは、少なくとも150℃以上の耐熱性が求められている。耐熱性高分子としては、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂及びエポキシ樹脂等が広く知られているが、これらの樹脂は透明性に問題があり、前記用途には使用できないものであった。

〔0004〕

〔発明が解決しようとする課題〕一方、ジ(メタ)アクリレートをはじめとする多官能(メタ)アクリレートからなる組成物を、熱又は光によりラジカル重合して得られる硬化物は、上記耐熱性樹脂に比べ、透明性が高く、さらには耐溶剤性に優れており、光エレクトロニクス素子用の樹脂シートとして検討がなされている。しかしながら、従来の多官能(メタ)アクリレートからなる組成物は、これが活性エネルギー線硬化型組成物の場合、酸素共存下で光硬化する際、又は硬化後の熱処理のプロセスにおいて、硬化物が着色し易いといった問題があった。又、当該用途においては、寸法安定性が要求される

ため、樹脂シートの吸水率が低いことも要求されているが、従来の多官能(メタ)アクリレート組成物では、吸水率が比較的高いものであった。又、得られる硬化物の着色がなく、吸水性が低い組成物としては、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレートを含む組成物があるが、この場合には、逆に耐熱性が低下してしまうという問題を有するものであった。

〔0005〕さらに、ラジカル重合を利用した活性エネルギー線硬化反応では、硬化後の反応率を100%近くまで向上させることが困難であり、より高度な物性が要求される分野では満足できるものでなかった。例えば、得られた硬化物を液晶関連分野に適用しようとした場合、樹脂シート作製後の工程において、液晶配向膜を形成する際には通常150℃以上の高温になり、硬化物中に未反応のエチレン性不飽和基があると、ここで反応してしまい、樹脂シートの収縮や着色の他、耐溶剤性が低下してしまうことがあるという問題を有するものであった。

〔0006〕そこで本発明者らは、得られる樹脂シートが耐熱性及び透明性に優れる上、さらに吸水率が低く、着色の問題がなく、さらに耐溶剤性の問題がない活性エネルギー線硬化型樹脂シート形成用組成物、特に、光エレクトロニクス素子に適した樹脂シート製造のための活性エネルギー線硬化型樹脂シート形成用組成物を見出すため鋭意検討を行なったのである。

〔0007〕

〔課題を解決するための手段〕本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意検討した結果、特定構造を有するジ(メタ)アクリレートを含有する組成物が、耐熱性に優れ、透明かつ加熱処理後の色付きがなく、極めて吸水性が低い樹脂シートを形成し得ることを見出し、本発明を完成した。以下、本発明を詳細に説明する。尚、本明細書においては、アクリレート又はメタアクリレートを(メタ)アクリレートと表す。

〔0008〕

〔発明の実施の形態〕(A)ジ(メタ)アクリレート

本発明のシート形成用組成物は、下記(A-1)～(A-3)からなる群から選ばれる1種以上のジ(メタ)アクリレートを含有してなるものである。

(A-1)一環式脂肪族環を1個含有する基を有するジ(メタ)アクリレート

(A-2)一環式脂肪族環を2個含有する基を有するジ(メタ)アクリレート

(A-3)ジフェニルスルフィド基を有するジ(メタ)アクリレート

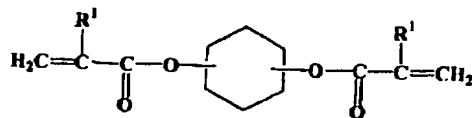
以下それぞれの成分について説明する。

【0009】(A-1)一環式脂肪族環を1個含有する基を有するジ(メタ)アクリレート

本発明で使用される(A-1)成分としては、種々の化合物が使用可能であるが、一環式脂肪族環を1個含有する基としては、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基が好ましく、(A-1)成分としては、下記一般式(1)～(4)で表される化合物が好ましい。

【0010】

*【化7】

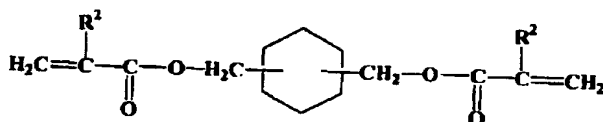


.....(1)

【0011】〔式(1)において、R¹は水素原子又はメチル基である。〕

【0012】

*【化8】

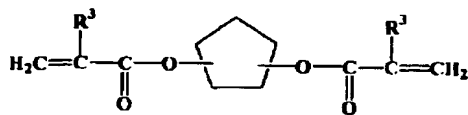


.....(2)

【0013】〔式(2)において、R²は水素原子又はメチル基である。〕

【0014】

【化9】

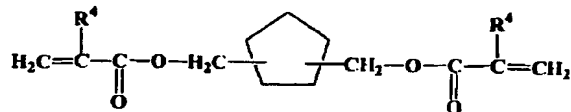


.....(3)

【0015】〔式(3)において、R³は水素原子又はメチル基である。〕

【0016】

【化10】



.....(4)

【0017】〔式(4)において、R⁴は水素原子又はメチル基である。〕

【0018】(A-1)成分の具体例として、式(1)の化合物の例としては、1,3-シクロヘキサジエニールジ(メ

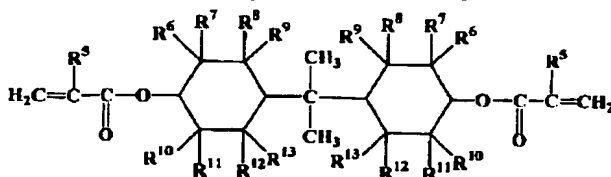
※タ)アクリレート及び1,4-シクロヘキサジエニールジ(メタ)アクリレート等が挙げられ、式(2)の化合物の例としては、1,3-シクロヘキサジメタノールジ(メタ)アクリレート及び1,4-シクロヘキサジメタノールジ(メタ)アクリレート等が挙げられ、式(3)の化合物の例としては、1,2-シクロペンタジエニールジ(メタ)アクリレート及び1,3-シクロペンタジエニールジ(メタ)アクリレート等が挙げられ、式(4)の化合物の例としては、1,2-シクロペンタジメタノール(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0019】(A-2)一環式脂肪族環を2個含有する基を有するジ(メタ)アクリレート

本発明で使用される(A-2)成分としては、種々の化合物が使用可能であるが、一環式脂肪族環を2個含有する基としては、2,2-ジシクロヘキシルプロピル基及びこのシクロヘキシル基に置換基を有する基が好ましく、これらのシクロヘキシル基に置換基を有する基が、得られる樹脂シートの耐熱性に優れるため好ましい。(A-2)成分としては、下記一般式(5)で表される化合物が好ましい。

【0020】

【化11】



.....(5)

【0021】〔式(5)において、R⁵は水素原子又はメチル基、R⁶～R¹³は水素原子又は炭素数1～16の炭化水素基であり、それぞれ同一でも異なっても良

い。〕

【0022】式(5)におけるR⁶～R¹³が炭素数1～16の炭化水素基である場合、具体的にはメチル基、エチル

基、プロピル基、ブチル基及びシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0023】(A-2)成分の具体例としては、式(5)において、 $R^6 \sim R^{13}$ が全て水素原子である、4, 4' - (1-メチル-エチリデン)ビスシクロヘキサノールジ(メタ)アクリレート、 R^6 及び R^{10} がメチル基で、 $R^7 \sim R^9$ と $R^{11} \sim R^{13}$ が水素原子である、4, 4' - (1-メチル-エチリデン)ビス[2-メチルシクロヘキサノール]ジ(メタ)アクリレート、式(5)において、 R^6 及び R^{10} がシクロヘキシル基で、 $R^7 \sim R^9$ と $R^{11} \sim R^{13}$ が水素原子である5, 5' - (1-メチル-エチリデン)ビス[1, 1' - (ビシクロヘキシル) - 2-オール]ジ(メタ)アクリレート、並びに式(5)において、 R^6 、 R^8 、 R^{10} 及び R^{12} がメチル基で、 R^7 、 R^9 、 R^{11} 及*

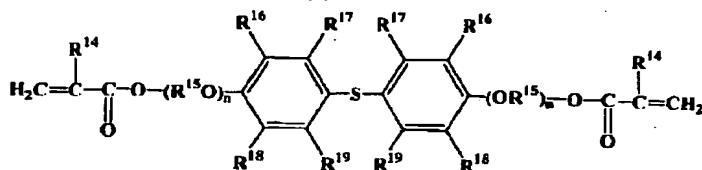
*及び R^{14} が水素原子である4, 4' - (1-メチル-エチリデン)ビス[1, 3-ジメチルシクロヘキサノール]ジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0024】(A-3)ジフェニルスルフィド基を有するジ(メタ)アクリレート

本発明で使用される(A-3)成分としては、種々の化合物が使用できるが、ジフェニルスルフィド基としては、フェニル基に置換基を有するものであっても良く、フェニル基に置換基を有する方が得られる樹脂シートの耐熱性に優れるため好ましい。(A-3)成分としては、下記一般式(6)で表される化合物が好ましい。

【0025】

【化12】



..... (6)

【0026】〔式(6)において、 R^{14} は水素原子又はメチル基、 R^{16} はアルキレン基、 $R^{18} \sim R^{19}$ は水素原子又は炭素数1~16の炭化水素基であり、それぞれ同一でも異なっても良い。 n は0~2の整数である。〕

【0027】 R^{16} アルキレン基としては、エチレン基及びプロピレン基が好ましい。 $R^{18} \sim R^{19}$ が炭素数1~16の炭化水素基である場合、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基及びシクロヘキシル基等が挙げられる。 n としては、1又は2が好ましい。

【0028】(A-3)成分の具体例としては、式(6)において、 $R^{18} \sim R^{19}$ が全て水素原子である4, 4' - (2-ヒドロキシエトキシ) - ジフェニルスルフィドジ(メタ)アクリレート、式(6)において、 R^{16} 及び R^{18} がメチル基で、 R^{17} 及び R^{19} が水素原子である、4, 4' - (2-ヒドロキシエトキシ) - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルフィドジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0029】(A)成分において、前記(A-1)~(A-3)成分としては、各成分を単独で使用しても、各成分の2種以上を併用しても、(A-1)~(A-3)成分を複数種併用しても良い。又、前記(A-1)~(A-3)成分のいずれの場合においても、耐熱性及び硬化速度が優れている点でアクリレートの方がメタクリレートよりも好ましい。

【0030】(B)熱重合開始剤

本発明において使用される(B)成分の熱重合開始剤としては、種々の化合物が使用可能である。(B)成分としては、有機過酸化化合物及びアゾ系化合物等が挙げられる。有機過酸化化合物の具体例としては、1, 1-ビス(1-ブチルパーオキシ)2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビ

ス(1-ヘキシルパーオキシ) - 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(1-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(1-ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(1-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4, 4-ジブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(1-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、1-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、1-ブチルパーオキシマレイン酸、1-ブチルパーオキシ - 3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、1-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(3-メチルオイルパーオキシ)ヘキサン、1-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、1-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、1-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、1-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(1-ブチルパーオキシ)ブタン、1-ブチルパーオキシベンゾエート、 n -ブチル-4, 4-ビス(1-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ-1-ブチルパーオキシイソフタレート、 α , α' -ビス(1-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジキミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1-ブチルキミルパーオキサイド、ジ-1-ブチルパーオキサイド、 p -メタンハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3, ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、1-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テ

トラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ヘキシルハイドロパーオキサイド及び*t*-ブチルハイドロパーオキサイド等が挙げられる。アゾ系化合物の具体例としては、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾジ-*t*-オクタン及びアゾジ-*t*-ブタン等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。又、有機過酸化物は、還元剤と組み合わせることによりレドックス触媒とすることも可能である。(B)成分としては、得られる樹脂シートに気泡が発生することがないため、有機過酸化物が好ましい。

【0031】(C)光重合開始剤

本発明のシート形成用組成物は、電子線、可視光線及び紫外線等の活性エネルギー線の照射により硬化するものであるが、膜厚の大きい樹脂シートを得るためには、可視光線又は紫外線硬化型とする方が好ましい。可視光線又は紫外線硬化型組成物とする場合、組成物に、(C)成分の光重合開始剤を配合する。尚、電子線硬化型組成物とする場合は、(C)成分を配合する必ずしも必要はない。(C)成分の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル及びベンゾインプロピルエーテル等のベンゾイン；アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン及びN, N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン；2-メチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン及び2-アミルアントラキノン等のアントラキノン；2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン及び2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン；アセトフェンジメチルケタール及びベンジジメチルケタール等のケタール；ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーズケトン及び4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン；並びに2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。(C)成分は単独で使用しても、2種以上を併用しても良い。(C)成分には、必要に応じて光増感剤を併用することができる。光増感剤としては、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、トリエチルアミン及びトリエタノールアミン等が挙げられる。

【0032】(D)その他の成分

本発明のシート形成用組成物には、(A)成分を必須成分

とするものであるが、必要に応じて、(A)成分以外のラジカル重合性単量体(以下その他単量体という)を配合することができる。その他単量体としては、1個の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート〔以下単官能(メタ)アクリレートという〕、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート〔以下多官能(メタ)アクリレートという〕、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート及びポリブタジエン(メタ)アクリレート等が挙げられる。単官能(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンモノ(メタ)アクリレート及びイソボルニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。多官能(メタ)アクリレートとしては、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンヘキサ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、これら(メタ)アクリレートの原料アルコールのアルキレンオキサイド付加物のポリ(メタ)アクリレート、並びにイソシアヌル酸のアルキレンオキサイド付加物のポリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。前記、アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。エポキシ(メタ)アクリレートとしては、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル及びトリグリシジルイソシアヌレート等のグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート並びにビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂の(メタ)アクリレート等が挙げられる。その他単量体の使用量は、組成物中に0~50重量%が好ましく、より好ましくは15重量%以下である。これらの使用割合が高くなると、得られる樹脂シートの吸水率が極端に上昇したり、耐溶剤性が低下する場合がある。

【0033】又、得られる樹脂シートの複屈折を低減する目的で、組成物中に分子内に2個以上のチオール基を有するメルカプト化合物を添加しても良い。当該メルカプト化合物の具体例としては、ペンタエリスリトールテトラキス(β-チオプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、トリメチロールプロパントリス(β-チオプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、ジエチレングリコールビス(β-チオプロピオネート)、ジエチレングリコールビス(チオグリコレート)、トリエチ

レングリコールビス(チオグリコレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(β -チオプロピオネート)及びジペンタエリスリトールヘキサキス(チオグリコレート)等が挙げられる。メルカプト化合物は単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。メルカプト化合物の配合割合としては、5質量%以下が好ましい。5質量%を超えると、得られる樹脂シートの耐熱性が低下する場合がある。

【0034】(E)シート形成用組成物の製造方法

本発明のシート形成用組成物は、(A)及び(B)成分からなり、常法に従い、(A)及び(B)成分、又は必要に応じてその他を混合することにより得ることができる。(B)成分の割合としては、(A)成分100質量部に対して0.01~10質量%が好ましく、より好ましくは0.1~2質量%である。この割合が0.01質量%に満たないと、熱硬化による十分な効果が得られないことがあり、一方10質量%を超えると、急激な反応によりシートに内部応力が蓄積されたり、得られる樹脂シートが着色する場合がある。本発明のシート形成用組成物において、(A)成分の割合としては、前記その他単量体を併用する場合10 には、組成物中に(A)成分が50質量%以上であることが好ましい。(C)成分を配合する場合は、(A)成分100質量部に対して、0.05~12質量%が好ましく、より好ましくは0.1~2質量%である。

【0035】(F)樹脂シートの製造方法

本発明のシート形成用組成物を使用する樹脂シートの製造方法としては、常法に従えば良い。例えば、活性エネルギー線を透過可能な2枚の平板を用い、当該平板の四方を樹脂板等により囲って空間部を形成させ、必要に応じて周辺部をシールした後に、空間部分に組成物を満たし、活性エネルギー線を前記平板を透過させて照射し、さらに加熱して組成物を硬化させる。硬化後、2枚の平板を取り除き、樹脂シートが得られる。

【0036】活性エネルギー線としては、電子線、可視光線及び紫外線が挙げられる。可視光線及び紫外線を照射する場合の光源としては、使用する光重合開始剤に応じて適宜選択すれば良く、高圧水銀ランプ及びメタルハライドランプ等を挙げることができる。

【0037】活性エネルギー線照射の後の加熱工程は、活性エネルギー線照射による硬化物を2枚の平板を取り除いた後加熱しても良く、又平板を取り除かずそのまま引き続き加熱しても良い。加熱には従来使用されている乾燥機を使用することができる。乾燥機としては窒素やアルゴン等の不活性ガスを通気可能なものが好ましく、形状や仕様は限定されない。又、乾燥機中が十分に不活性ガスで置換されていればガスの流量は特に限定されない。加熱温度としては、60~250℃が好ましく、より好ましくは180~230℃である。加熱温度が60℃に満たない場合は、(B)成分が十分に分解しなかったり、活性エネルギー線照射後の硬化物の加熱硬化速度が

不充分になる場合があり、他方250℃を超えると、樹脂シートの主鎖骨格の分解やエステル部分の分解が生じる場合がある。加熱時間は短すぎると十分な効果が得られない場合があり、逆に長すぎると生産性・作業効率を著しく低下させてしまう。通常は10分~2時間が好ましく、30分~1時間がより好ましい。ただし、所望の反応率が100%近くでなくても良い場合は時間を短縮することは可能であるし、硬化物のひずみを緩和したいという目的もある場合は時間を長くしても良い。加熱硬化後の冷却は、特に硬化物のガラス転移温度(T_g)が高いものほど急激な冷却によりシートが割れやすくなる傾向があるため、徐々に室温まで下げるようにすることが好ましい。

【0038】平板としては、光の透過を阻害せず、ランブから発生する熱や重合熱による変形が生じないものが好ましい。好適なものとしては硬質ガラスを挙げることができ、硬質ガラスと同等の上記性能を有するものあれば、樹脂板等を使用することもできる。必要に応じ、空間部に得られた樹脂シートを容易に取り外すため、平板に種々の剥離剤を塗布したり、剥離層を設けても良い。これらについては、光の透過を阻害せず、さらに光照射時の熱による変形・変質をもたらさないものであれば、特に制限しない。

【0039】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。

【0040】◎実施例1~同8

○シート形成用組成物の製造

下記表1に示す(A)、(B)及び(C)成分を混合し、シート形成用組成物を製造した。

【0041】○樹脂シートの製造

ガラス平板の四方に、樹脂板を置き、厚さ4mmの空間部を形成した。該空間部に得られた組成物を満たした後、その上にガラス平板を置いた。これに、コンベアスピード5m/分、出力160W/cmの高圧水銀ランプで0.8J/cm²の条件で紫外線照射を、ガラス平板の表裏両面を各5回づつ行なった。紫外線硬化した後の硬化物を、あらかじめ窒素置換・加熱しておいた乾燥機中に1時間静置した。硬化後、ガラス平板を取り除き、厚さ0.4mmの樹脂シートを得た。得られた樹脂シートを使用し、以下に示す方法に従い評価を行なった。得られた結果を表1及び表2に示す。

【0042】○評価

・反応率の測定

反応率の測定はラマンスペクトル測定により行なった。反応率の算出は、硬化前後でのジ(メタ)アクリレートにおけるカルボニルの吸収(およそ1690~1770cm⁻¹)とエチレン性二重結合(およそ1620~1660cm⁻¹)の強度比から求めた。すなわち、硬化の前後においてカルボニルの吸収強度は不変であるが、二重

結合の吸収強度は反応の進行により低下するために反応率を知ることができる。

【0043】・着色

得られた樹脂シートを210℃で1時間加熱し、冷却した後に目視にて材料の透明性を確認し、JIS K 5400に準じて促進黄色度を測定して評価した。色差計は日本電色工業株式会社製、SZ optical sensorを用いた。

【0044】・耐熱性

得られた樹脂シートの粘弾性スペクトルの測定を行ない、得られた $\tan \delta_{\max}$ の値をガラス転移点（以下T_gという）とし、耐熱性の評価をおこなった。

【0045】・吸水率

得られた樹脂シートを5cm×5cmに切り出し、これを試験片とした。この試験片を窒素中、210℃で1時間加熱し、硬化物を完全に乾燥させた後に、デシケーター*

＊一中で放冷し、試験片を秤量した（W1）。ついで試験片を80℃の蒸留水に20時間浸漬し、取り出した後に試験片表面の水を軽く拭き取り秤量し（W2）、次式より吸水率を算出した。

【0046】

【式1】吸水率（%）＝100×（W2－W1）／W1

【0047】・耐溶剤性

得られた樹脂シートを1cm×1cmに切断し、これを試験片とした。試験片の重量を測定した後、メチルエチルケトン（以下MEKという）に浸漬し、3時間還流した。還流後の試験片を取り出し、表面のMEKを紙で拭き取った後、重量を測定し、還流前後の重量減少率を求めた。

【0048】

【表1】

実施例	シート形成用組成物			加熱温度 (℃)	光硬化後の反応率 (%)	熱硬化後の反応率 (%)
	(A)成分 (質量%)	(B)成分 (質量%)	(C)成分 (質量%)			
1	CHOA ¹⁾ (98)	PB-D ⁸⁾ (1)	HCPK ¹⁰⁾ (1)	220	78	>99
2	CHMA ²⁾ (99)	PB-D (0.5)	HCPK (0.5)	"	76	>99
3	CPOA ³⁾ (98)	PO-H ⁹⁾ (1)	BDMK ¹¹⁾ (1)	"	76	>99
4	MECA ⁴⁾ (98)	PB-D (1)	HCPK (1)	190	72	>99
5	MECM ⁵⁾ (97.5)	PO-H (0.5)	BDMK (2)	"	64	>99
6	BEPSM ⁶⁾ (98)	PB-D (1)	HCPK (1)	210	71	>99
7	BEMPSA ⁷⁾ (99)	PO-H (0.5)	BDMK (0.5)	"	67	>99

【0049】尚、表1における略号は、以下の意味を示す。

1) CHOA：1，3-シクロヘキサジオールジアクリレート〔(A-1)成分〕

2) CHMA：1，3-シクロヘキサジメタノールジアクリレート〔(A-1)成分〕

3) CPOA：1，2-シクロペンタンジオールジアクリレート〔(A-1)成分〕

4) MECA：4，4'-(1-メチル-エチリデン)ビスシクロヘキサノールジアクリレート〔(A-2)成分〕

5) MECM：4，4'-(1-メチル-エチリデン)ビスシクロヘキサノールジメタクリレート〔(A-2)成分〕

6) BEPSM：ビス[4-(2-ヒドロキシエトキ

シ)フェニル]スルフィドジメタクリレート〔(A-3)成分〕

7) BEMPSA：ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチル-フェニル]スルフィドジアクリレート〔(A-3)成分〕

8) PB-D：日本油脂(株)製パーブチルD、ジ-tert-ブチルパーオキサイド

9) PO-D：日本油脂(株)製パーオクタH、1，1，3，3-テトラブチルハイドロパーオキサイド

10) HCPK：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

11) BDMK：ベンジルジメチルケタール

【0050】

【表2】

実施例	評価結果				
	色差		耐熱性 (Tg)	吸水率 (%)	M E K 還流 後の重量減 少率 (%)
	Δ E	Δ Y 1			
1	9.0	10.2	185	1.0	なし
2	8.7	9.7	171	0.9	なし
3	8.5	9.5	193	1.1	なし
4	7.5	10.6	188	0.9	なし
5	6.8	9.9	198	0.9	なし
6	9.5	15.1	180	0.7	なし
7	9.4	14.7	176	0.7	なし

【0051】◎比較例1～同6

*4に示す。

原料として下記表3に示す化合物を使用し、実施例と同様の方法で組成物を製造し、実施例と同様の方法で得られた樹脂シートを評価した。得られた結果を表3及び表*

【0052】

【表3】

比較例	シート形成用組成物		加熱温度 (℃)	光硬化後 の反応率 (%)	熱硬化後 の反応率 (%)
	(A)成分 (質量%)	(C)成分 (質量%)			
1	CHMA ²⁾ (99.5)	HCPK (0.5)	220	77	78
2	CPOA ³⁾ (99)	BDMK ¹⁾ (1)	"	74	76
3	MECA ⁴⁾ (99)	HCPK (1)	190	73	73
4	MECM ⁵⁾ (98)	BDMK (2)	"	64	65
5	EPSM ⁶⁾ (98)	HCPK (1)	210	73	75
6	EMPSA ⁷⁾ (99)	BDMK (0.5)	"	65	68

表3における略号は、表1と同様の意味を示す。

【0053】

※ ※【表4】

比較例	評価結果				
	色差		耐熱性 (Tg)	吸水率 (%)	M E K 還流 後の重量減 少率 (%)
	Δ E	Δ Y 1			
1	8.7	9.8	170	0.9	-1.50
2	8.4	9.4	192	1.1	-1.40
3	7.5	10.7	187	0.9	-1.50
4	6.8	9.8	198	0.9	-2.60
5	9.6	15.0	180	0.7	-1.80
6	9.3	14.8	175	0.7	-2.50

【0054】

【発明の効果】本発明のシート形成用組成物は、得られる樹脂シートが耐熱性に優れ、透明でかつ色付きがなく、吸水率が極めて低く、耐溶剤性にも優れる。又、得られる樹脂シートは、ガラス基板よりも軽量かつ耐衝撃

性も優れており、液晶ディスプレイ等のガラス基板の代替シート部品、液晶ディスプレイ用偏光フィルム及びタッチパネル用積層シート等の光学用樹脂シートとして特に有用であり、産業上の利用価値が極めて大きいものである。

フロントページの続き

(72)発明者 稲田 和正
愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亞
合成株式会社名古屋総合研究所内
(72)発明者 佐内 康之
愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亞
合成株式会社名古屋総合研究所内
(72)発明者 松田 豊
兵庫県神戸市西区室谷一丁目 1 番地の 5 住
友ベークライト株式会社神戸基礎研究所内

(72)発明者 田中 順二
兵庫県神戸市西区室谷一丁目 1 番地の 5 住
友ベークライト株式会社神戸基礎研究所内
F ターム(参考) 2H048 BB15 BB42
4J027 AC03 AC04 AC06 AE03 AE04
AE07 BA07 BA08 BA19 BA23
BA24 BA26 BA27 CB04 CB09
CB10 CC04 CC05 CC06 CD04
CD10
4J100 AL66P BA02P BA51P BC03P
BC04P BC43P CA01 CA03
JA33 JA37